

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-319942

(43)Date of publication of application : 26.12.1989

(51)Int.CI.

H01L 21/312

(21)Application number : 63-151102

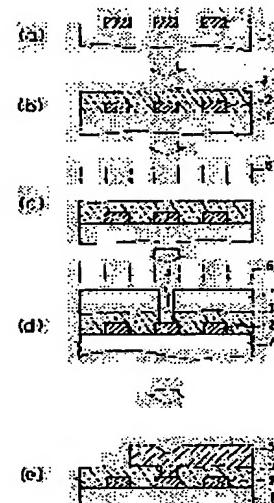
(71)Applicant : HITACHI LTD
HITACHI VLSI ENG CORP

(22)Date of filing : 21.06.1988

(72)Inventor : ITO CHIKAIKI
HONMA YOSHIO
SASAKI EIJI
YOKOYAMA NATSUKI**(54) FORMING METHOD FOR INSULATING FILM****(57)Abstract:**

PURPOSE: To form a thick film insulating layer withstanding a semiconductor treating process by converting the surface of the resin film into an inorganic matter and changing the quality of the film so that in the deep inside direction, the concentration of residual organic medical may be increased gradually after hardening the silicon paint film.

CONSTITUTION: Silicon resin 3 is applied on a substrate 1 and hardened by heating at a temperature not to cause the thermal decomposition of the film 3. The surface of the silicon resin film 3 is processed by reactive plasma etching 6 in an atmosphere of a 10–40mTorr pressure and including at least oxygen gas to convert the surface layer of said film 3 into an inorganic matter and the quality of the film 3 is changed so that the deeper it goes the higher the concentration of residual organic radical will be. The pressure of O₂ gas is limited within 10–400mTorr to provide the abovementioned distribution of residual organic radical from the processed surface to the inside of the film, however, if it is out of this range, the effect of the improvement is not so remarkable. The abovementioned range must be kept to form a thick film.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

⑫公開特許公報(A)

平1-319942

⑬Int.Cl.
H 01 L 21/312

識別記号

府内整理番号
C-6824-5F

⑭公開 平成1年(1989)12月26日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全9頁)

⑮発明の名称 絶縁膜の形成方法

⑯特 願 昭63-151102

⑰出 願 昭63(1988)6月21日

⑱発明者 伊藤 親市 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑲発明者 本間 喜夫 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

⑳出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑出願人 日立超エル・エス・アイ・エンジニアリング

株式会社

㉒代理人 弁理士 中村 純之助

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

絶縁膜の形成方法

2. 特許請求の範囲

1. 基板上に多層配線構造体を実現する際の層間絶縁膜として、少なくともシリコーン樹脂を含む絶縁膜を形成する方法において、前記基板上にシリコーン樹脂を塗布し、この塗膜が熱分解しない温度条件下で加熱固化したのち、前記シリコーン樹脂塗膜面を、少なくとも酸素ガスを含有するガス圧10~400mTorrの雰囲気下で反応性プラズマエッティング処理し、その表面層を無機化すると共に膜の内部深さ方向に有機基の残基が漸次増大する組成となるよう残存させて膜を変質させて成ることを特徴とする絶縁膜の形成方法。

2. 請求項1記載の絶縁膜の形成に引き続き、上記プラズマ処理されたシリコーン樹脂塗膜上に所定の回路パターンに応じたレジストパターンを

形成し、これをマスクとして前記シリコーン樹脂塗膜を選択エッティングすることにより所定の開孔を設け、少なくともこの露出された開孔内壁面を再度酸素ガスを含有するガス圧10~400mTorrの雰囲気下で反応性プラズマエッティング処理することを特徴とする絶縁膜の形成方法。

3. 基板上に多層配線構造体を実現する際の層間絶縁膜として、少なくともシリコーン樹脂を含む絶縁膜を形成する方法において、前記基板上にシリコーン樹脂塗膜上に所定の回路パターンに応じたレジストパターンを形成し、これをマスクとして前記シリコーン樹脂塗膜を選択エッティングすることにより所定の開孔を設け、少なくともこの露出された開孔内壁面を、少なくとも酸素ガス圧10~400mTorrの雰囲気下で反応性プラズマエッティング処理し、前記開孔内壁表面を無機化すると共に、前記内壁表面から内部に行くに従い漸次有機基の残基が増大する組成とな

るよう残存させて変質させて成ることを特徴とする絶縁膜の形成方法。

4. 上記シリコーン樹脂塗膜の開孔部は上記基板上に設けられた内部配線導体を露出する位置に形成することを特徴とする請求項2もしくは3記載の絶縁膜の形成方法。
5. 上記プラズマエッティング処理のガス雰囲気として酸素ガスを主成分とすると共に炭素、窒素及びフッ素から成る群の少なくとも1種を成分元素とするガスを副成分とすることを特徴とする請求項1、2、3もしくは4記載の絶縁膜の形成方法。
6. 上記プラズマエッティング処理時に上記基板を保持するサセプタを、少なくとも炭素を含む材料で構成して成ることを特徴とする請求項1、2、3、4もしくは5記載の絶縁膜の形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、多層配線の層間絶縁膜としてシリコーン樹脂を用いた場合の絶縁膜の形成方法に係り、

板の表面平坦化が必須で、そのためには絶縁膜を或る程度厚くする必要があるが、厚みを増加させるとこの種の無機系絶縁膜の場合、膜自体にクラックが発生することから高々0.2μmどまりで、これ以上の膜厚を得るのは困難であった。

この点有機系の塗布型絶縁膜は膜厚化が可能で、クラックなしで1μm程度の厚さを得ることも可能である。この種の有機系の絶縁物としてシリコーン樹脂が知られている。シリコーン樹脂は、シロキサン結合のくり返し-Si-O-を主鎖とし、側基としてアルキル、アリール基などをもつ有機重合体を総称するものであるが、平坦化については前述のとおり無機系絶縁物よりも格段に優れている。なお、この種のシリコーン樹脂に関連するものとして、例えば特開昭62-106632号を挙げることができる。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記シリコーン樹脂絶縁膜は、無機系絶縁膜に比べ厚膜化の点では優れているが耐熱性に劣り、また半導体製造工程にて必須のブ

特にLSI等の微細配線構造の平坦化に好適なアッティング処理に対して耐性を有する絶縁膜の製造方法に関する。

(従来の技術)

従来、半導体装置に用いる塗布型の絶縁膜としては、大別して無機系と、有機系との二種類の絶縁膜が知られている。無機系の絶縁膜はシラノールを水、アルコールに溶解した原料液を半導体基板にスピンドル塗布し、加熱することにより容易にガラス化する通称SOG(Spin-on-Glass)と呼ばれている材料である。SOGは耐熱性、化学的安定性に優れており、また、原液を塗布することにより形成できるため、例えば在來のCVDによる無機膜の形成に比較し平坦化特性にも優れており従来から広く用いられて来た。しかし、半導体装置の微細化、高密度化が進むにつれ、サブミクロンオーダーの微細加工技術が要求される今日においては、最早、SOGの平坦化技術では不十分で、更に平坦化特性を向上させる必要があった。周知のように微細化構造の半導体装置においては、基

板の表面平坦化が必須で、そのためには絶縁膜を或る程度厚くする必要があるが、厚みを増加させるとこの種の無機系絶縁膜の場合、膜自体にクラックが発生することから高々0.2μmどまりで、これ以上の膜厚を得るのは困難であった。

このアッティング処理とは、半導体製造プロセスにおいて、半導体基板上に形成されるレジスト等の有機物を酸素プラズマにより酸化し、ガス化することにより除去するものであるが、一般にはパレル型のプラズマ装置を用いて処理される。このアッティング処理で使用されるO₂ガス圧は通常1~5Torrと比較的高く、平均自由行程が短いためプラズマの主成分はラジカルである。シリコーン樹脂をアッティング処理すると急激な酸化作用のため有機成分が燃焼してSiO₂化する。アッティング処理の際、基板はプラズマにより加熱され、それにより反応が一層促進される。ラジカルとの反応により生成したSiO₂はポーラスなため、新たなラジカルは表面のSiO₂層を通して下層のシリコーン樹脂層と反応する。このような反応が急速に起り、SiO₂化に伴う収縮作用のためクラックが発生する。例えば、ここに本発明者らの比較実験した結果について紹介してみると以下のとおり

である。

先ず、 $R\text{Si(OH)}_3$ 、 $R_2\text{Si(OH)}_2$ 及び Si(OH)_4 （ただし、Rはメチル基）のモノマ及びオリゴマを適当な割合でアルコール系溶媒に溶解した市販の塗布液を半導体基板にスピン塗布して厚さ $0.6\mu\text{m}$ の塗膜を得た。これを N_2 気流中で $200^\circ\text{C} \times 30\text{分}$ 加熱処理したもの、及びその後 $450^\circ\text{C} \times 30\text{分}$ 加熱したものとそれを試料としてパレル型のプラズマ・アッシャにより、 O_2 プラズマアッキング処理した。 O_2 ガス圧は 5Torr 、プラズマ出力は 300W である。第2図は、上記2種の試料について赤外吸収光測定におけるメチル基Rのピーク強度の処理時間依存性を示したものである。なお、同図の縦軸は、絶縁膜中のメチル基Rの吸収強度(I_{R+H})と $\text{Si}-\text{O}$ 結合の吸収強度(I_{Si-O})との比（%表示）を、横軸は処理時間（分）を示したものである。この図から、短時間の O_2 プラズマ処理によりメチル基量がほぼゼロにまで急減し、クラックが全面に発生した。なお、このプラズマ装置におけるアッキング処理（レジ

スト剥離等）の標準条件は、 300W 、10分である。このようにシリコーン樹脂塗膜は、加熱以外の処理を何ら施さない場合にはアッキング処理により容易にクラックが発生してしまう。この現象は、この塗膜に限ったことでなく、その他類似構造を有する市販のオルガノシロキサン塗膜についても同様であった。

最近、上記従来の技術の中で紹介した特開昭62-106632号の記載によれば、塗膜の耐プラズマエッティング性を向上させるために $125 \times 10^{-6}\text{Torr}$ （ $= 0.125\text{mTorr}$ ）という低圧下で、5分間の O_2 プラズマ処理（反応性イオンエッティング）を行なうと重合体塗膜の表面層 500\AA が無機化（実質的に SiO_2 ）し、この変質層の下部層は処理前の塗膜組成にほぼ均しく、明白な変質層とそうでない部分との2層に分かれることが述べられている。しかし、この変質層を有する絶縁膜を多層配線の層間絶縁膜として用いようとすると、応力がこの変質層とそうでない部分との界面に集中し、配線構造体の信頼性を著しく低下する。また、この塗膜

はポリイミド膜の下地に用い、ポリイミド膜のドライエッティング時のストッパー層ならびに接着層としてごく薄い膜を形成するものであるが、この場合には、耐ドライエッティング性を有することからストッパーとして又接着層として有効と思われるが、多層配線構造体の層間絶縁膜として平坦化のために用いる場合には、少なくとも $0.4 \sim 0.6\mu\text{m}$ の膜厚は必要となり、この種の厚い膜厚になると、やはりアッキング処理時においてクラックの問題が発生する。これらが発明の解決しようとする課題である。

本発明の目的は上記課題を解決することにあり、シリコーン樹脂を多層配線構造体の層間絶縁膜に用いる場合の改良された絶縁膜の形成方法を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

上記目的は、（1）基板上に多層配線構造体を実現する際の層間絶縁膜として、少なくともシリコーン樹脂を含む絶縁膜を形成する方法において、前記基板上にシリコーン樹脂を塗布し、この塗膜

が熱分解しない温度条件下で加熱固化したのち、前記シリコーン樹脂塗膜面を、少なくとも酸素ガスを含有するガス圧 $10 \sim 400\text{mTorr}$ の雰囲気下で反応性プラズマエッティング処理し、その表面層を無機化すると共に膜の内部深さ方向に有機基の残基が漸次増大する組成となるよう残存させて膜を変質させて成ることを特徴とする絶縁膜の形成方法により、また（2）上記絶縁膜の形成に引き続き、上記プラズマ処理されたシリコーン樹脂塗膜上に所定の回路パターンに応じたレジストパターンを形成し、これをマスクとして前記シリコーン樹脂塗膜を選択エッティングすることにより所定の開孔を開け、少なくともこの露出された開孔内壁面を再度酸素ガスを含有するガス圧 $10 \sim 400\text{mTorr}$ の雰囲気下で反応性プラズマエッティング処理することを特徴とする絶縁膜の形成方法により、また

（3）基板上に多層配線構造体を実現する際の層間絶縁膜として、少なくともシリコーン樹脂を含む絶縁膜を形成する方法において、前記基板上にシリコーン樹脂を塗布し、この塗膜が熱分解しな

い温度条件下で加熱固化したのち、前記シリコーン樹脂塗膜上に所定の回路パターンに応じたレジストパターンを形成し、これをマスクとして前記シリコーン樹脂塗膜を選択エッチングすることにより所定の開孔を設け、少なくともこの露出された開孔内壁面を、少なくとも酸素ガス圧10~400 mTorrの雰囲気下で反応性プラズマエッチング処理し、前記開孔内壁表面を無機化すると共に、前記内壁表面から内部に行くに従い漸次有機基の残基が増大する組成となるよう残存させて変質させて成ることを特徴とする絶縁膜の形成方法により、また(4)上記シリコーン樹脂塗膜の開孔部は上記基板上に設けられた内部配線導体を露出する位置に形成することを特徴とする絶縁膜の形成方法により、また(5)上記プラズマエッチング処理のガス雰囲気として酸素ガスを主成分とすると共に炭素、窒素及びフッ素から成る群の少なくとも1種を成分元素とするガスを副成分とすることを特徴とする絶縁膜の形成方法により、また(6)上記プラズマエッチング処理時に上記基板を保持

あり、10 mTorrより低いガス圧でも、400 mTorrより高いガス圧でも改質効果はあまり認められない。また、O₂ガスの他副成分となる炭素、窒素、フッ素を成分元素とするガスの例としては、例えばCO、CO₂、NO、NO₂、CF₆等が挙げられ、これらは改質反応を促進する効果を有している。さらにまた、O₂RIE処理においては、処理時の基板の保持温度も重要であり、通常150℃以下が実用的であり、好ましくは50~80℃である。温度が高いと反応が急激に進み好ましくない。したがって、基板温度を好ましい状態に維持するために通常は冷却することになる。

なお、本発明に用いるシリコーン樹脂については、従来から定義されているもので、シロキサン結合のくり返し-(Si-O)nを主鎖とし、側基としてアルキル基、アリール基などをもつ有機重合体を総称して呼ばれているものである。

〔作用〕

プラズマの構成要素のうち作用を及ぼすものはイオンとラジカルである。イオンはプラズマ中で

するサセプタを、少なくとも炭素を含む材料で構成して成ることを特徴とする絶縁膜の形成方法により達成される。

上記酸素ガス含有反応性プラズマエッチング処理は、以後略してO₂RIE処理と呼ぶが、ガス圧10~400 mTorrのO₂を主成分とするガスのプラズマに晒す処理を云う。

本発明においては、上述のとおり、O₂RIE処理により、処理された塗膜の表面は無機化され殆んどSiO₂に近い状態に改質されているが、内部に行くに従い漸次アルキル基やアリール基等の有機基の濃度が高くなる分布で残存し、膜の全体が改質されている。O₂RIE処理には、通常平行平板電極のプラズマ発生装置を用いるが、プラズマ発生手段としてその他マイクロ波を用いた電子サイクロトロン共鳴によるプラズマ発生装置を用いてもよい。本発明においては、上記のように塗膜の処理表面から内部方向に有機基の残基の濃度分布を持たせることが重要であるが、これを実現するために上記のようなO₂ガス圧が必要で

電界中で加速され大きな運動エネルギーを有する一方、ラジカルは励起された原子あるいは分子であり運動エネルギーは大きくないが化学的には活性である。先に、O₂プラズマによるアッシング処理は、このラジカル反応を利用して、レジスト等の有機膜を除去する処理であることを述べた。本発明のO₂プラズマ処理は前述のとおりO₂RIE処理であり、同じO₂プラズマ処理ではあるが、アッシング処理とは本質的に異なる。つまり、本発明のO₂RIEプラズマ処理の場合はO₂ガス圧が通常に低いので、イオンの割合が多く、平行平板型電極を用いた場合にはこのイオンの入射方向は基板に垂直な成分が多い。この傾向はガス圧が低いほど顕著になる。また、ガス圧が低くなるとイオンの運動エネルギーは増加する。

O₂RIEプラズマ処理を受けたシリコーン樹脂膜の表面には高エネルギーのイオンの衝突により緻密なSiO₂層が形成される。表面層の緻密化の為にイオンの膜内部への浸入は妨げられ、表面のSiO₂層の厚さはある上限値より大きくはならな

い。但しこの表面の SiO_2 層の厚さおよび緻密度はプラズマのガス種およびガス圧に大きく依存する。 O_2 100% の場合にはガス圧が低いとき厚く、ガス圧が高くなるに従い薄くなる傾向がある。しかしガス圧が低いときは高エネルギーイオンのスパシタ効果の為に膜厚減少が著しい。従って O_2 RIE プラズマ処理時の膜厚減少が少く、しかもアッショング処理時のプラズマ侵入を防ぐのに充分な厚さの表面 SiO_2 層を形成する為に最適なガス圧範囲が存在する。

特にパターン加工によりシリコーン樹脂膜に設けられた開孔側壁を改質する為に有効なプラズマ圧力は限定される。低圧では粒子のエネルギーは高く SiO_2 表面層を緻密化する能力は高いが運動方向が基板面に垂直であるので基板面に垂直な面からなる側壁の改質には役立たない。一方、高圧では粒子のエネルギーが低いので表面 SiO_2 層の緻密化には役立たない。中間の気圧で水平方向のペクトル成分も有するイオンの数が増加し、しかも側壁表面層の緻密化に充分なエネルギーを有する圧力

チル基 CH_3) のモノマ及びオリゴマを適当な割合でアルコール系溶液に溶解した市販のポリメチルシロキサン塗布液を塗布して 1.0 μm の塗膜 3 を形成し、次いで N_2 気流中で 200°C × 30 分のベーリングを行わない塗膜を固化した状態を示す図である。

第 1 図 (c) は、上記第 1 図 (b) の塗膜 3 に O_2 RIE プラズマ処理 6 を施した状態を示したものである。処理条件としては、 O_2 圧力 50 m Torr, 500 W で 30 分間処理、サセプタはグラファイト (C) サセプタ使用である。この O_2 RIE プラズマ処理済みの塗膜はその表面層がほとんど SiO_2 に無機化され、その無機化された表層部に統いてその内部深さ方向には、メチル基が深さに比例して漸次その濃度が増加して残存していた。なお、この O_2 RIE プラズマ処理済みの上記試料をアッショング処理装置にて O_2 ガス圧 7 Torr, 10 分にて通常のアッショング処理を行なったところ、メチル基含有量にはほとんど変化が見られず、クラックも発生しなかった。

一方、比較のために本発明の O_2 RIE プラズ

マ処理を施さなかった試料及び O_2 RIE プラズマ処理は行なったが O_2 ガス圧を 1 楼低下させて 0.5 m Torr で処理した試料については、いずれもクラックが発生し、その後の 2 層配線形成の試料としては不適であった。

第 1 図 (d) は、上記第 1 図 (c) での O_2 RIE プラズマ処理した試料にホトレジスト 7 を塗布し、所定の回路パターンのマスクを介し、 C_2F_6 によるプラズマエッティングによる、いわゆる通常のドライエッティング方法で開孔 6 を配線パターン 2 の表面が露出する深さまで設け、このあと上記第 1 図 (c) と同様の O_2 RIE プラズマ処理を繰返した状態を示したものである。

第 1 図 (e) は、第 1 図 (c) に引き続、図面は省略したが、いわゆる O_2 アッシャにより、上記ホトレジスト 7 を除去し、その後周知の蒸着法により基板 1 全表面に第 2 の配線層 5 として μm 層を設け、周知の選択エッティングにより上記第 1 の配線パターン 2 に電気的に接続された第 2 の配線パターン 5 を形成した状態を示す図である。また、

本発明では詳細な実験の結果この圧力範囲は 10 ~ 400 m Torr であることが分った。

【実施例】

実施例 1

第 1 図は、半導体基板 1 上にあらかじめ第 1 層の配線パターン 2 が形成されたものを基板として用い、その上にシリコーン樹脂絶縁膜層 3 を形成し、それに開孔 4 を設けたのち第 2 の配線層 5 を形成して、シリコーン樹脂絶縁膜層 3 を層間絶縁膜とする 2 層配線構造体を実現する工程図を示したものである。以下、この工程に本発明の O_2 RIE 処理を施したシリコーン樹脂絶縁膜の形成方法の実施例につき第 1 図を用いて工程順に説明する。

先ず第 1 図 (a) に示す断面図は、その内部に半導体装置 (図面省略) が組み込まれ、その表面上に予め 0.7 μm 幅の配線パターン 2 の形成された基板 1 を示す。

第 1 図 (b) は、上記基板上に RSi(OH)_3 、 $\text{R}_2\text{Si(OH)}_2$ 、及び Si(OH)_4 (ただし R はメ

図面は省略しているが、この第2の配線層5の選択エッティング時にもホトレジストマスクパターンを用い、選択エッティング終了後このレジストマスクをアッシャで除去するが、その際にも塗膜3内のメチル基残存量にはほとんど変化なく、クラックの発生も全く見られなかった。

上記のようにこの実施例では、O₂ 50 mTorr の RIE プラズマ処理を第1図(c)と第1図(d)(この場合は開孔4の内部側壁処理)との2回にわたり施したが、開孔内壁の処理は絶縁膜層3が比較的厚い場合に特に有効である。なお、絶縁膜3の厚みとレジスト除去のプロセスの種類によつては、第1図(c)のO₂ RIE プラズマ処理を省略し、開孔4を設けた状態でのO₂ RIE プラズマ処理のみでも効果がある。

実施例 2

R Si(OH)₂、R₂Si(OH)₃、およびSi(OH)₄(ここでR:メチル基)のモノマおよびオリゴマを適当な割合でアルコール系溶媒に溶解した市販のポリメチルシロキサン塗布液をSi基板に

$$x \cdot y = 2.4$$

であらわされ、クラック発生の有無を別ける境界線となっている。なお、○印はグラファイトサセプタ、□印はSiO₂サセプタをもちいた場合をそれぞれ示している。また、○や□はクラックなし、○や□は低密度のクラック発生を、●や■は高密度のクラック発生を示している。

第3図において、クラック発生の無い○や□は
1.0 ≤ y ≤ 4.5

の範囲にあることが分かる。

一方、バレル型のO₂ プラズマ装置(アッシャ)により処理した膜は前述の第2図で示したと同様メチル基濃度が急速に低下し(O₂ 5 Torr, 300Wで10分以内に0.5%になる)、同時に高密度のクラックが発生することが分かった。

つぎに、第3図において○や□で示したシロキサン膜につき膜厚を変化させて赤外吸光測定を行なった。測定結果の代表例を第4図に示す。この場合、O₂ 50 mTorr, 200W、グラファイトサセプタ使用の処理条件である。メチル基吸収帯の吸収

塗布して、0.3 μm～1.2 μmの間の種々の膜厚のポリメチルシロキサン塗布膜を得た。N₂中200°C × 30分のキュアをおこなった。これらの膜につき平行平板型のRIE(反応性イオンエッティング)装置を用いてO₂ プラズマ処理を行なった。O₂の圧力は10～400 mTorr、出力は200～500W、処理時間は20～160分と変化させた。サセプタにはグラファイトあるいはSiO₂を用いた。

上記の処理を行なった塗布膜においては全てその後のアッショング処理においてクラックの発生はなかった。しかし、上記処理後、孔明け加工を行なった膜においては、その後のアッショング処理によりクラックが発生する場合が有った。第3図に上記処理を行なった膜におけるクラック発生状況を示す。図においては、膜厚が薄く、メチル基濃度の低い膜でクラック発生がないことがわかる。図中の一点傾線は赤外吸光測定におけるメチル基吸収帯とSi-O結合の吸収帯の吸収強度の比をy(%, I_{メチル基}/I_{Si-O})、膜厚をx(μm)とすると

強度 I_{メチル基} は

$$I_{\text{メチル基}} = I_0 \cdot (1 - \text{EXP}(-\mu t))$$

で示され、第4図の測定値を近似すると上式のμ(吸収係数)はほぼ膜厚(t)に比例することが分かった。すなわち、

$$\mu = \mu_0 \cdot t$$

で表わされる。μはメチル基の濃度に比例すると考えられるので第4図の結果はメチル基の濃度が膜の深さに比例して分布するシロキサン膜において耐クラック性が優れていることが分かる。

なお、第3図においてyの値が1.0～4.5%の範囲にあるにも係わらずクラックが発生したのは開孔部側壁を新たな表面としたとき側壁表面に垂直な方向の残基メチル基濃度の分布が表面が無機化されほとんどゼロで内部に行くに従い高くなる条件とはかけ離れたためである。

上記条件は上記実施例で示したように開孔加工後に前記O₂ RIE 処理を再度施すことにより達成される。

実施例 3

熱酸化の SiO_2 膜を形成した Si 基板上に $0.2\mu\text{m}$ のプラズマ CVD SiO_2 膜／平坦部で $0.4\sim0.8\mu\text{m}$ の実施例 1 と同じポリメチルシロキサン塗膜／ $0.2\mu\text{m}$ のプラズマ CVD SiO_2 膜の 3 層積層膜を形成した。ポリメチルシロキサン塗布膜（以下シリコーン樹脂膜と呼ぶ）形成後上層の plasma SiO_2 膜形成前にシリコーン樹脂膜に O_2RIE プラズマ処理を施した。処理条件はグラファイトサブタ、 O_2 50 mTorr、500W × 30 分である。上記 3 層膜にアッシング処理を行なったがクラック発生はなかった。上記 3 層膜に配線接続の為のヴィア孔を開孔した。ヴィア孔加工の際マスクとして用いたレジストをアッシング処理により除去した。この際 O_2RIE 処理を施さない比較の試料についてはヴィア孔の側壁を基点としてクラックが発生した。一方、アッシング処理の前に上記のように予め O_2RIE プラズマ処理を施した試料についてはヴィア孔側壁でのクラック発生はなかった。 O_2 圧力を種々変化させてみたが 10 mTorr～400 mTorr での O_2RIE プラズマ処理がクラック発生

脂塗膜として、 RSi(OH) 、 $\text{R}_2\text{Si(OH)}$ 及び Si(OH) からなる市販の塗布液を塗布し、200°C で固化したものについて述べたが、この効果はその他の市販のオルガノシロキサンにおいても同様で、いわゆるシリコーン樹脂と総称される Si の有機化合物に共通に適用できるものである。また、固化温度も 200°C に限らず、塗膜の分解しない温度に適宜選定し得ることは云うまでもない。

〔発明の効果〕

本発明によれば半導体処理プロセスに耐えるより厚い塗布膜絶縁層の形成が可能となるので、半導体装置における配線層間の平坦化絶縁膜として好適な塗布膜を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明の一実施例を示す 2 層配線構造体を製造する工程図を示した要部断面図、第 2 図は、比較のために示したアッシング処理によるメチル基含有量の変化とクラックの発生状況とを示した特性図、第 3 図は本発明実施例における O_2RIE プラズマ処理後の膜厚と塗膜の赤外吸

防止に特に効果のあることが実施例 1 と同様に確認された。また、 SiO_2 サセプタよりもグラファイトサセプタの方がクラック防止効果が大きかった。上記の効果はガス種として O_2 の一部を N_2 、 NO 、 N_2O 、 CO 、 CO_2 の少なくとも 1 種で置換併用しても認められた。さらに CF_4 を加えると耐クラック性、耐湿性および金属との接着性の向上等の効果が認められた。

なお、本実施例に於ける O_2RIE 処理を行なわないときには時々ヴィア孔部の上層配線材料が劣化するという問題点が有った。これは上層配線材料をスパッタ法等により形成する際のプラズマの効果によりヴィア孔側壁に露出するシロキサン膜が変質しその際発生するガスが上層配線材料の材質を劣化させるものと考えられる。上記の本実施例に於ける O_2RIE 処理のうち特にヴィア孔加工後の処理を行なうことにより、上記配線材料を劣化させる反応を、抑制する効果があることがわかった。

以上の実施例においてはいずれもシリコーン樹

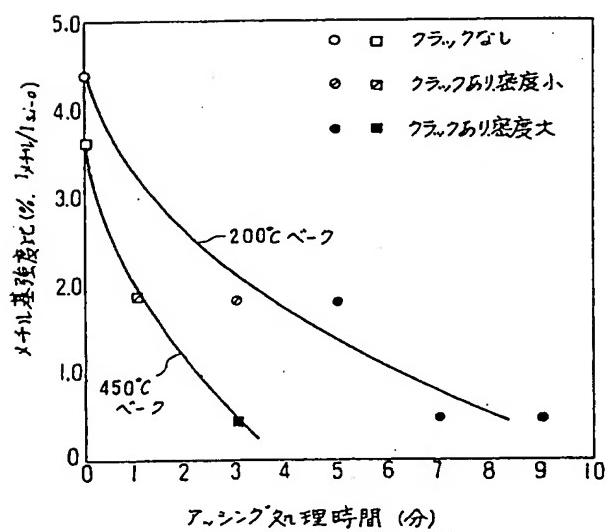
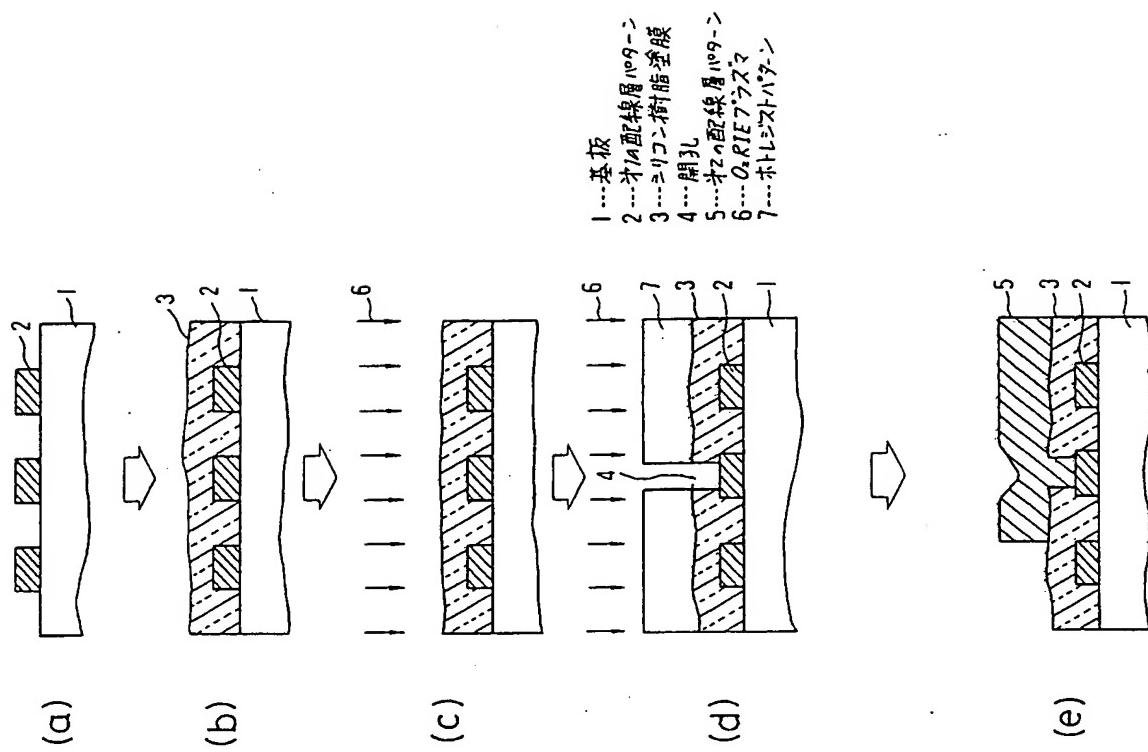
収によるメチル基強度との関係をクラックの発生状況と共に示した分布図、そして第 4 図は、 O_2RIE プラズマ処理後の塗膜の表面から深さ方向の残存メチル基量（濃度分布）を赤外吸収によるメチル基帯吸収強度で表示した本発明実施例の特性図である。

図において、

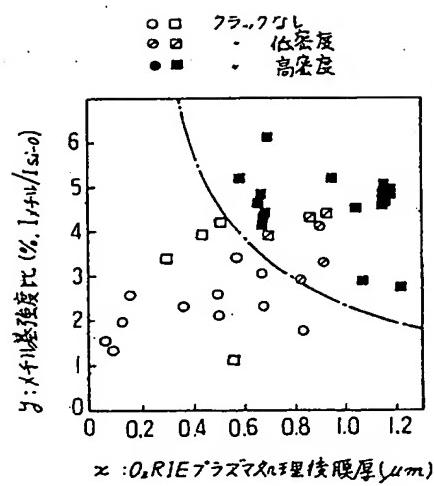
- 1 … 基板
- 2 … 第 1 の配線層パターン
- 3 … シリコーン樹脂塗膜
- 4 … 開孔
- 5 … 第 2 の配線層パターン
- 6 … O_2RIE プラズマ
- 7 … レジストパターン

代理人弁理士 中村 純之助

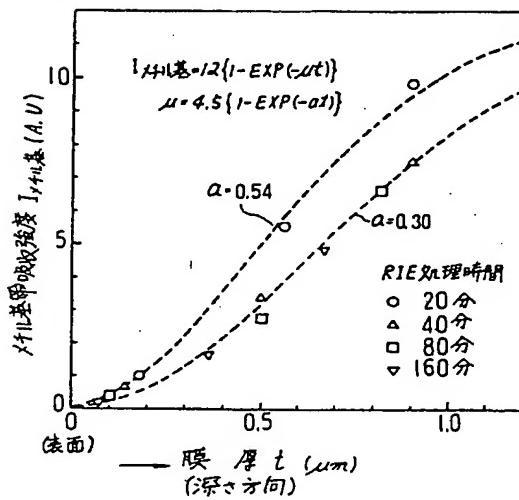
第1図



第2図



第3図



第4図

第1頁の続き

⑦発明者 佐々木 英二 東京都小平市上水本町1448番地 日立超エル・エス・アイ・エンジニアリング株式会社内
 ⑦発明者 横山 夏樹 東京都国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内